

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-300278
(P2003-300278A)

(43) 公開日 平成15年10月21日 (2003. 10. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	C 4 F 1 0 0
			H 4 K 0 2 6
C 2 3 C 22/42		C 2 3 C 22/42	4 K 0 4 4
22/53		22/53	
28/00		28/00	C
		審査請求 未請求 請求項の数 6	OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-106814(P2002-106814)

(22) 出願日 平成14年4月9日 (2002. 4. 9)

(71) 出願人 390003193

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区四番町 2 番地12

(72) 発明者 武居 芳樹

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
板株式会社技術研究所内

(72) 発明者 逸見 勇介

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
板株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100075177

弁理士 小野 尚純 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧鋼板

(57) 【要約】

【課題】 亜鉛めっき皮膜とクロムを含まない後処理皮膜を形成しためっき鋼板に有機樹脂皮膜を積層してなり、環境適性に優れ、かつ従来のクロムを含む後処理皮膜を形成しためっき鋼板と同等の樹脂接着性および耐食性を有する化粧鋼板を提供する。

【解決手段】 鋼板の両面に亜鉛めっき皮膜とその上層にバナジウムまたはコバルトを含む後処理皮膜を形成させためっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂皮膜を積層して化粧鋼板とする。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の両面に亜鉛めっき皮膜とその上層にバナジウムを含む後処理皮膜が形成されためっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂皮膜を積層してなる化粧鋼板。

【請求項2】 鋼板の両面に亜鉛めっき皮膜とその上層にコバルトを含む後処理皮膜が形成されためっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂皮膜を積層してなる化粧鋼板。

【請求項3】 前記亜鉛めっき皮膜が亜鉛とコバルトとモリブデンの複合めっき皮膜であることを特徴とする、請求項1乃至2のいずれかに記載の化粧鋼板。

【請求項4】 前記後処理皮膜の上層に、さらにポリアクリル酸塗布皮膜が形成され、このポリアクリル酸塗布皮膜上に前記有機樹脂皮膜が積層されてなる、請求項1乃至3のいずれかに記載の化粧鋼板。

【請求項5】 前記有機樹脂皮膜がポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂のいずれかのフィルム、または塗料塗布膜のいずれか1種の単層皮膜、または2種以上を積層してなる多層皮膜であることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれかに記載の化粧鋼板。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかに記載の化粧鋼板において、片面のみに前記有機樹脂皮膜が積層され、有機樹脂皮膜が積層されない他の片面のめっき面の表面抵抗(JIS K 7194)が 0.5Ω 以下であることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれかに記載の化粧鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、亜鉛めっき皮膜とその上層に後処理皮膜を形成させてなる鋼板に有機樹脂皮膜を積層した化粧鋼板に関し、詳細には後処理皮膜にクロムを使用しない、環境に優しい化粧鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】めっき鋼板に着色有機樹脂皮膜を積層し、表面にエンボス加工を施したりデザインを印刷するなどして意匠性を向上させた化粧鋼板は、パソコン、オーディオ機器、冷蔵庫等の電器製品の外装カバーとして好適に使用されている。化粧鋼板は屋内および屋外の環境に対して優れた耐久性を有しているため、ユニットバスの壁材、住宅の外壁等の建材用途にも適用されている。化粧鋼板は下地の鋼板の耐食性を確保するため、一般的に亜鉛めっき皮膜が形成された鋼板に有機樹脂皮膜を積層したものが使用されているが、有機樹脂皮膜と亜鉛めっき皮膜の接着性、および亜鉛めっき皮膜の耐食性を向上させるために亜鉛めっき皮膜の表面に、電解クロメート処理、リン酸クロメート処理、6価クロムを含有する塗布型クロメート処理等の各種のクロメート処理を後処理として施すのが一般的である。しかしながら、塗

布型クロメート処理皮膜は有害な6価クロムを含有している。また電解クロメート処理皮膜はクロメート皮膜中に有害な6価クロムは含有していないものの、製造する際に6価のクロムであるクロム酸溶液を使用しており、環境意識の高まりから製造時においても6価クロムを使用しない化粧鋼板に対する要求が高まっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、亜鉛めっき皮膜とクロムを含まない後処理皮膜を形成しためっき鋼板に有機樹脂皮膜を積層することにより、環境適性に優れ、かつ従来のクロムを含む後処理皮膜を形成しためっき鋼板と同等の樹脂接着性および耐食性を有する化粧鋼板を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の化粧鋼板は、鋼板の両面に亜鉛めっき皮膜とその上層にバナジウムを含む後処理皮膜が形成されためっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂皮膜を積層してなる化粧鋼板、または鋼板の両面に亜鉛めっき皮膜とその上層にコバルトを含む後処理皮膜が形成されためっき鋼板の少なくとも片面に、有機樹脂皮膜を積層してなる化粧鋼板であり、前記亜鉛めっき皮膜が亜鉛とコバルトとモリブデンの複合めっき皮膜であること、また前記後処理皮膜の上層に、さらにポリアクリル酸塗布皮膜が形成されてなる、こと、さらにまた前記有機樹脂皮膜がポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂のいずれかのフィルム、または塗料塗布膜のいずれか1種の単層皮膜、または2種以上を積層してなる多層皮膜であることを特徴とし、またさらに上記のいずれかの化粧鋼板において、片面のみに前記有機樹脂皮膜が積層され、有機樹脂皮膜が積層されない他の片面のめっき面の表面抵抗(JIS K 7194)が 0.5Ω 以下であることを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明者等は、亜鉛めっき皮膜とその上に種々の金属めっきおよび有機系処理からなる後処理を鋼板上に施し、形成された後処理皮膜とその上層に積層する有機樹脂皮膜との接着性および耐食性について鋭意研究した結果、亜鉛めっき皮膜の上層にバナジウムまたはコバルトを含有する後処理皮膜を形成することにより、有機樹脂皮膜との接着性および耐食性に優れた化粧鋼板が製造できることを見出した。

【0006】本発明の化粧鋼板に用いるめっき鋼板は、鋼板の両面に亜鉛めっき皮膜を形成させ、その上に後処理皮膜を形成させる。鋼板としては一般に製造されている板厚: $0.1 \sim 2\text{mm}$ の冷延鋼板を適用する。鋼板上に形成させる亜鉛めっきとしては電解亜鉛めっき、亜鉛とコバルトとモリブデンの複合電解めっき、溶融亜鉛めっき、溶融アルミ亜鉛合金めっき、亜鉛-ニッケル合金めっき等を用いることができる。亜鉛とコバルトとモリ

ブデンの複合電解めっきを施した鋼板は、耐食性および有機樹脂皮膜との接着性の向上に特に好適である。これらの亜鉛めっき皮膜の皮膜量は、用途により片面当たり亜鉛として1~100g/m²の範囲で選択する。

【0007】本発明の化粧鋼板においては、上記の亜鉛めっき皮膜の上層にバナジウムまたはコバルトを含む後処理皮膜を形成させる。まずバナジウムを含む後処理皮膜について説明する。バナジウムを含む皮膜は主としてバナジウム酸化物から構成されるが、皮膜中にリンを含有させることにより耐食性をさらに向上させることができる。バナジウムの皮膜量は特に限定されるものではないが、後記する各種の有機樹脂皮膜との接着性、耐食性の観点から片面当たり5mg/m²以上を必要とする。皮膜量の増加に伴い耐食性は向上するが、1000mg/m²を超えても耐食性の向上効果が飽和し、それ以上の皮膜量では経済的に不利となる。したがって好ましい皮膜量の範囲は5~1000mg/m²であり、10~500mg/m²の範囲がより好ましい。皮膜中のリンの含有量については各種有機樹脂皮膜との接着性、耐食性の観点から片面当たり5~1000mg/m²の範囲であることが好ましい。また、化粧鋼板を導電性が必要な用途に使用する場合は、片面は有機樹脂皮膜を被覆していない、亜鉛めっき面のみで適用できるが、良好な導電性が得られるバナジウムの皮膜量としては200mg/m²以下であることが好ましい。

【0008】バナジウムを含む後処理皮膜は、電解法のみならず無電解法によっても形成させることができる。無電解法としては、浸漬法、浸漬後ロール絞り法、ロールコート法等が適用できる。耐食性向上を目的として、モリブデン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、リンなどのバナジウム以外の元素を同時に皮膜中に存在させても良い。処理液に用いるバナジウム化合物に関しては特に制限されるものではないが、一般に入手しやすいフッ化バナジウム、塩化バナジウム、酸化バナジウム、二塩化酸化バナジウム、二臭化酸化バナジウム、酸化硫酸バナジウムなどのいずれか1種、または2種以上を用いることが好ましい。処理液中のこれらバナジウム化合物の含有量の総量は3~150g/L、好ましくは5~50g/Lである。3g/L未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。150g/Lを超えると皮膜に色むらが発生しやすく、また皮膜の加工密着性が低下する。さらに薬品が高価であることに加えて、処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加し、経済的でなくなる。

【0009】処理液のpH調整剤としては、リン酸、リン酸塩、ポリリン酸塩、重リン酸塩などのリン化合物のいずれか1種または2種以上を用いる。重リン酸塩としては、重リン酸アンモニウム、重リン酸ナトリウム、重リン酸カルシウム、重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムが含まれる。これらのリン化合物はpH調整

剤として作用するばかりでなく、リンが処理皮膜中に取り込まれることにより、防錆性を向上させる効果も有する。これらのリン化合物をpH調整剤として用いる場合の処理液中における含有量は3~150g/L、好ましくは5~50g/Lである。3g/L未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。150g/Lを超えると皮膜の加工密着性が低下する。さらに処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加し、経済的でなくなる。

【0010】処理液のpHは1~6範囲にあることが好ましく、2~4の範囲にあることがより好ましい。pHが1未満の場合は皮膜の析出効率が低下し、十分な厚さの皮膜が得られにくい。一方、pHが6を超えると処理液が不安定になり、実用に適さない。処理液のpHはアンモニア水、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質、および/または塩酸、硫酸、硝酸などの酸性物質を添加しても調整可能であるが、皮膜特性を改善するには、リン酸塩など上記のリン化合物を用いることが効果的である。処理液の温度は20~50℃の範囲であることが好ましい。

【0011】上記の処理液には耐錆性を改善するために、さらに水溶性のモリブデン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物のいずれか1種または2種以上添加してもよい。これらの化合物としては、オキシ硫酸モリブデン、硫酸チタニル、硫酸ジルコニル、モリブデン酸アンモニウム、チタン酸アンモニウム、硫酸マグネシウム、および前述のリン化合物である重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムなどが含まれる。処理液中の含有量は、前記のバナジウム化合物とこれらのモリブデン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物のいずれか1種または2種以上との総量で、3~150g/L、好ましくは5~50g/Lである。3g/L未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。150g/Lを超えると、皮膜に色むらが発生しやすく、また皮膜の加工密着性が低下する。さらに薬品が高価であることに加えて、処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加し、経済的でなくなる。これらの浴中に添加したモリブデン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物などに由来する物質がバナジウムを含む後処理皮膜中に取り込まれることにより、皮膜の耐錆性が改善される。さらに、皮膜の電導度を向上させ、かつ処理液を安定させるために、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどの塩類を50g/L以下含有させてもよい。

【0012】上記のようにして作成した処理液を用い、亜鉛めっき鋼板上に後処理皮膜を生成させる。無電解法として浸漬処理を用いる場合は、亜鉛めっき鋼板を処理液中に1~60秒、好ましくは2~10秒浸漬すること

により、十分な厚さの後処理皮膜が得られる。60秒以上浸漬しても皮膜の厚さはそれ程増加しなくなる。電解処理法を用いる場合は、陰極電解により短時間で厚い皮膜が得られ、 $0.5 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ の電流密度で処理することが好ましい。 0.5 A/dm^2 未満では皮膜の成長に時間がかかり過ぎて、短時間で厚い皮膜を得ることができない。電流密度は処理液のpHの影響を受けるが、酸性領域では高pH側であるpH6の場合、 100 A/dm^2 を超えるとヤケを生じ、均一な皮膜が得られない。また処理皮膜が厚くなると、加工密着性が低下する。

【0013】このようにして得られる後処理皮膜を形成させた亜鉛めっき鋼板と有機樹脂皮膜との接着は、各有機樹脂皮膜に適した接着剤を後処理皮膜に塗布し、その上に有機樹脂皮膜を当接して加圧し、圧着して積層する。後処理皮膜と有機樹脂皮膜との接着性をさらに向上させるためには、後処理皮膜上にポリアクリル酸、ウレタン樹脂、アクリル樹脂などの有機樹脂やシランカップリング剤を塗布することが好ましく、特にポリアクリル酸が好適であることを見出した。ポリアクリル酸の塗布量は特に限定されるものではないが、少量で効果があり、経済性を考慮すると皮膜量で $0.5 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。

【0014】次に、コバルトを含む後処理皮膜について説明する。コバルトを含む皮膜は金属コバルトと酸化コバルトとから構成される。コバルトを含む後処理皮膜の皮膜量は特に限定されるものではないが、各種有機樹脂皮膜との接着性、耐食性の観点から片面 1 mg/m^2 以上を必要とし、皮膜量の増加に伴い耐食性は向上するが、皮膜量が 1000 mg/m^2 を超えても耐食性は大きく向上しない。それで経済性を考慮するとコバルトの皮膜量は $3 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。また、片面が有機樹脂皮膜で被覆されていない亜鉛めっき皮膜上の後処理皮膜の導電性が必要な用途に使用される場合は、皮膜量を 400 mg/m^2 以下とすることにより良好な導電性が得られる。

【0015】コバルトを含む後処理皮膜は、電解法のみならず無電解法によっても形成させることができる。無電解法としては、浸漬法、浸漬後ロール絞り法、ロールコート法等が適用できる。耐食性向上を目的として、バナジウム、モリブデン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、リンなどのコバルト以外の元素を同時に皮膜中に存在させてもよい。処理液に用いるコバルト化合物に関しては特に制限されるものではないが、一般に入手しやすい硫酸コバルト、フッ化コバルト、塩化コバルト、酸化コバルトなどのいずれか1種または2種以上を用いることが好ましい。これらコバルト化合物の処理液中の含有量の総量は $3 \sim 150 \text{ g/L}$ 、

好ましくは $5 \sim 50 \text{ g/L}$ である。 3 g/L 未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。 150 g/L を超えると皮膜に色むらが発生しやすく、また皮膜の加工密着性が低下する。さらに薬品が高価であることに加えて、処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加し、経済的でなくなる。

【0016】処理液のpHは $1 \sim 6$ であることが好ましく、 $2 \sim 4$ であることがより好ましい。pHが1未満の場合は皮膜の析出効率が低下し、十分な厚さの皮膜が得られにくい。一方、pHが6を超えると処理液が不安定になり、実用に適さなくなる。処理液のpHはアンモニア水、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質、および/または塩酸、硫酸、硝酸などの酸性物質を添加しても調整可能である。

【0017】上記の処理液には耐錆性を改善するために、さらに水溶性のモリブデン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物のいずれか1種または2種以上添加してもよい。これらの化合物としては、オキシ硫酸モリブデン、硫酸チタニル、硫酸ジルコニル、モリブデン酸アンモニウム、チタン酸アンモニウム、硫酸マグネシウム、およびリン化合物である重リン酸マグネシウム、重リン酸アルミニウムなどが含まれる。処理液中の含有量は、前記のコバルト化合物とこれらのモリブデン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物のいずれか1種または2種以上との総量で、 $3 \sim 150 \text{ g/L}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \text{ g/L}$ である。 3 g/L 未満の場合は皮膜の生成量が少なく、良好な皮膜特性が得られない。 150 g/L を超えると、皮膜に色むらが発生しやすく、また皮膜の加工密着性が低下する。さらに薬品が高価であることに加えて、処理時に鋼板に付着して持ち出される量が増加し、経済的でなくなる。これらの浴中に添加したモリブデン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物などに由来する物質がコバルトを含む後処理皮膜中に取り込まれることにより、皮膜の耐錆性が改善される。さらに、皮膜の電導度を向上させ、かつ処理液を安定させるために、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどの塩類を 50 g/L 以下含有させてもよい。

【0018】上記のようにして作成した処理液を用い、亜鉛めっき鋼板上に後処理皮膜を生成させる。無電解法として浸漬処理を用いる場合は、亜鉛めっき鋼板を処理液中に $1 \sim 60$ 秒、好ましくは $2 \sim 10$ 秒浸漬することにより、十分な厚さの後処理皮膜が得られる。60秒以上浸漬しても皮膜の厚さはそれ程増加しなくなる。電解処理法を用いる場合は、陰極電解により短時間で厚い皮膜が得られ、 $0.5 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ の電流密度で処理することが好ましい。 0.5 A/dm^2 未満では皮膜の成長に時間がかかり過ぎて、短時間で厚い皮膜を得

ることができない。電流密度は処理液のpHの影響を受けるが、酸性領域では高pH側であるpH6の場合、 100 A/dm^2 を超えるとヤケを生じ、均一な皮膜が得られない。また処理皮膜が厚くなると、加工密着性が低下する。

【0019】このようにして得られる後処理皮膜を形成させた亜鉛めっき鋼板と有機樹脂皮膜との接着は、各有機樹脂皮膜に適した接着剤を後処理皮膜に塗布し、その上に有機樹脂皮膜を当接して加圧し、圧着して積層する。後処理皮膜と有機樹脂皮膜との接着性をさらに向上させるためには、後処理皮膜上にポリアクリル酸、ウレタン樹脂、アクリル樹脂などの有機樹脂やシランカップリング剤を塗布することが好ましく、特にポリアクリル酸が好適であることを見出した。ポリアクリル酸の塗布量は特に限定されるものではないが、少量で効果があり、経済性を考慮すると皮膜量で $0.5\sim1000\text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $1\sim500\text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。

【0020】以上のようにして、亜鉛めっき皮膜を形成させためっき鋼板上にさらに後処理皮膜を形成させた後、有機樹脂皮膜を積層して本発明の化粧鋼板とする。有機樹脂皮膜の厚みは $5\sim300\text{ }\mu\text{m}$ が好適である。有機樹脂皮膜としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂、ポリアクリル酸メチルなどのアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂からなるフィルム、またはポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系、フッ素系、メラミン系などの一般的な塗料の塗布膜から選択される1層または2層以上の有機樹脂皮膜を用いることができる。上記の塗料は、環境配慮の観点よりいずれもクロム系の防錆顔料を含まないことが好ましい。

【0021】2層の有機樹脂皮膜の例として、着色されたポリ塩化ビニル樹脂フィルム、ポリオレフィン樹脂フィルムまたはポリエステル樹脂であるポリブチレンテレフタレートフィルムのいずれかと、柄印刷された二軸延伸ポリエチレンテレフタレートを加熱積層、または接着剤を用いて積層して複層化した有機樹脂フィルムを挙げることができる。また、これらの有機樹脂フィルム以外の有機樹脂皮膜についても限定されるものではなく、フッ素系樹脂皮膜、スチレン系樹脂皮膜、アクリルブタジエンスチレン共重合体からなる皮膜、各種ゴム系皮膜についても使用可能である。

【0022】これらの有機樹脂皮膜を後処理皮膜を形成させた亜鉛めっき鋼板に積層する方法としては、公知の

[電気亜鉛めっきの処理条件]

めっき浴組成 硫酸亜鉛
 硫酸アンモニウム
PH

積層方法を選択することができる。例えば、熱可塑性樹脂フィルムの積層においては、後処理皮膜を施した亜鉛めっき鋼板にロールコーターで接着剤を塗布して乾燥オープンを通して後、接着剤塗布面に熱可塑性樹脂フィルムを当接し、2本の対向するラミネートロールで両者を挟み付けて圧着する。次いでフィルムを積層した鋼板を加熱して樹脂を軟化させておき、金属製のエンボスロールと対向するゴムロール間を通して樹脂フィルム表面に凹凸模様を形成させた後冷却することにより、本発明の化粧鋼板とする。接着剤については有機樹脂フィルムに適した接着剤を自由に選択して適用することができる。

【0023】また、前記有機樹脂皮膜が塗料の塗布膜である場合は、常法によりロールコーターで塗料を塗布し乾燥オープンを通して工程を、積層する塗布層の数だけ繰り返した後冷却することにより、塗装鋼板を製造する。また、本発明の化粧鋼板の表面と裏面における有機樹脂皮膜は同一であっても異なっても差し支えなく、必要に応じて前記の樹脂フィルムおよび塗料塗布膜の1種または2種以上を適宜選択し、組み合わせて適用することができる。

【0024】また、電器製品の外装カバーなどの用途においては電磁波シールド性や溶接性が求められる場合があり、後処理皮膜が導電性を有していることが必要となる。その場合には片面のみ有機樹脂皮膜を積層せずに後処理皮膜のみを有する亜鉛めっき鋼板の構成で使用する。この用途においては、後処理皮膜面の四探針法による表面抵抗(JIS K 7194)が 0.5Ω 以下であることが必要である。

【0025】この片面のみ有機樹脂皮膜を積層しない用途に適用され、特に厳しい耐食性が要求される場合には、亜鉛めっき後に形成させる後処理皮膜はバナジウムを含む皮膜が好適である。さらにまた、後処理皮膜に導電性と同時に耐指紋性が要求とされる場合には、表面抵抗値を損なわない範囲で後処理皮膜上に $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の厚さの薄膜の有機樹脂皮膜を形成させてもよい。薄膜の有機樹脂皮膜としては、アクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系などの一般的な有機樹脂が使用できる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1~3)板厚： 0.5 mm の冷延鋼板を定法にて電解脱脂、酸洗した後、下記の条件により鋼板の両面に電気亜鉛めっき皮膜(片面： $Zn: 5\text{ g/m}^2$)を形成させた。

: 250 g/L
: 30 g/L
: 2.5

浴温 : 40℃
電流密度 : 20 A/dm²

【0027】引き続き、下記の条件で陰極電解処理を行い、処理時間を変えて表1に示す厚さのバナジウムを含む後処理皮膜を形成させた。

〔バナジウムを含む後処理皮膜を形成させる処理条件〕

処理液組成 硫酸バナジウム : 10 g/L
重リン酸アンモニウム : 5 g/L
硫酸ナトリウム : 20 g/L
硫酸アンモニウム : 10 g/L
硫酸マグネシウム : 20 g/L

PH : 3.0
液温 : 45℃
電流密度 : 5 A/dm²

【0028】このようにして得られためっき鋼板の両面に、オレフィン/エポキシ系の接着剤をバーコーターを用いて、乾燥後の厚みが2μmとなるように塗布後にめっき鋼板を200℃まで加熱し、接着剤塗布面に無延伸ポリプロピレンフィルム(150μm)を当接し、一對のゴムロールを用いて挟み付け圧着し、積層した。次いで積層鋼板を180℃に加熱し、砂目状模様のエンボスロールとゴムロールを用い、ポリプロピレンフィルムにエンボスロールが接するようにして挟み付け加圧することにより、砂目状表面を有する化粧鋼板とした。

【0029】(実施例4) 実施例1と同様の冷延鋼板に、実施例1と同様にして亜鉛めっき皮膜を形成させた後、その片面にポリアクリル酸を乾燥後の皮膜量が10

〔複合めっきの処理条件〕

浴組成 硫酸亜鉛 : 250 g/L
硫酸コバルト : 50 g/L
モリブデン酸アンモニウム : 0.1 g/L
硫酸アンモニウム : 30 g/L

PH : 3.0
浴温 : 40℃
電流密度 : 20 A/dm²

【0031】(実施例6) 接着剤がポリエステル系接着剤、樹脂フィルムが無延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム(75μm)、フィルム積層前およびエンボス前の板の加熱温度が230℃である以外は実施例5と同様にして、表面にエンボス加工を施したポリブチレンテレフタレートフィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0032】(実施例7) 樹脂フィルムが、ポリエステル系インキを用いて柄印刷された2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(25μm)と無延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム(75μm)をウレタン系接着剤を用いて2層化したフィルムである以外は実施例6と同様にして、表面にエンボス加工を施した2層樹脂フィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0033】(実施例8) アクリル系接着剤を使用し、ポリアクリル酸メチル40重量%とメタクリル酸メチル

mg/m² となるようにバーコーターにて塗布した以外は実施例1と同様にして、ポリプロピレンフィルム被覆鋼板を作成し、次いで実施例1と同様にしてポリプロピレンフィルム面にエンボス加工を施し、砂目状表面を有する化粧鋼板とした。

【0030】(実施例5) 板厚: 0.5mmの冷延鋼板を定法にて電解脱脂、酸洗した後、下記の条件で亜鉛とコバルトとモリブデンからなる複合めっき(片面: Zn: 5g/m²、Co: 25mg/m²、Mo: 7mg/m²)を形成させた以外は実施例4と同様にして、表面にエンボス加工を施したポリプロピレンフィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

／アクリル酸ブチル共重合体60重量%のブレンド樹脂からなるアクリルフィルム(80μm)を用いた以外は実施例5と同様にして、表面にエンボス加工を施したアクリル樹脂フィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0034】(実施例9) ポリエステル系接着剤を使用し、ポリ塩化ビニルフィルム(150μm)を用いた以外は実施例5と同様にして、表面にエンボス加工を施したポリ塩化ビニル樹脂フィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0035】(実施例10) ポリエステル系インキを用いて柄印刷された2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(25μm)とポリ塩化ビニルフィルム(150μm)がウレタン系接着剤を用いて2層化されたフィルムを用いた以外は実施例9と同様にして、2層樹脂フィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0036】(実施例11) 実施例5と同様にして作成しためっき鋼板の片面に、バーコーターを用いて、クロム系の防錆剤を含まない熱硬化型ポリエステル系塗料を、乾燥後の皮膜厚さが $20\mu\text{m}$ となるようにして塗布した。引き続き、めっき鋼板を 200°C に加熱し、5分焼き付けてポリエステル系塗装鋼板からなる化粧鋼板を作

[コバルトを含む後処理皮膜を形成させる処理条件]

液組成	硫酸コバルト	:	20 g/L
	硫酸アンモニウム	:	30 g/L
PH		:	3.0
液温		:	45°C
電流密度		:	$10\text{A}/\text{dm}^2$

【0038】(実施例15) 実施例12と同様にしてめっき鋼板を作成した後、その片面にポリアクリル酸を乾燥後の皮膜量が $10\text{mg}/\text{m}^2$ となるようにバーコーターにて塗布した以外は実施例10と同様にして、ポリプロピレン被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0039】(実施例16) 実施例5と同様の複合めっき鋼板を用いた以外は実施例15と同様にして、ポリプロピレン被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0040】(実施例17) 接着剤がポリエステル系接着剤、樹脂フィルムが無延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム($75\mu\text{m}$)、フィルム積層前およびエンボス前の板の加熱温度が 230°C である以外は実施例16と同様にして、表面にエンボス加工を施したポリブチレンテレフタレートフィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0041】(実施例18) 樹脂フィルムが、ポリエステル系インキを用いて柄印刷された2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム($25\mu\text{m}$)と無延伸ポリブチレンテレフタレートフィルム($75\mu\text{m}$)をウレタン系接着剤を用いて2層化したフィルムである以外は実施例17と同様にして、2層樹脂フィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0042】(実施例19) 接着剤としてアクリル系接着剤、樹脂フィルムとして実施例6と同様のアクリルフィルム($80\mu\text{m}$)を用いた以外は実施例16と同様にしてアクリル樹脂フィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0043】(実施例20) ポリエステル系接着剤を使用し、ポリ塩化ビニルフィルム($150\mu\text{m}$)を用いた以外は実施例16と同様にして、表面にエンボス加工を施したポリ塩化ビニル樹脂フィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0044】(実施例21) ポリエステル系インキを用いて柄印刷された2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム($25\mu\text{m}$)とポリ塩化ビニルフィルム($150\mu\text{m}$)がウレタン系接着剤を用いて2層化されたフィルムを用いた以外は実施例20と同様にして、2層樹脂フィルム被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

成した。

【0037】(実施例12~14) 実施例1と同様にして作成した亜鉛めっき鋼板に、下記の条件で電解処理し、処理時間を変えて表1に示す厚さのコバルトを含む後処理皮膜を形成させた以外は実施例1と同様にして、ポリプロピレン被覆鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0045】(実施例22) 実施例16と同様にして作成しためっき鋼板に、バーコーターを用いて、クロム系の防錆顔料を含まない熱硬化型ポリエステル系塗料を、乾燥後の皮膜厚さが $20\mu\text{m}$ となるようにして塗布した。引き続き、めっき鋼板を 200°C に加熱し、5分焼き付けてポリエステル系塗装鋼板からなる化粧鋼板を作成した。

【0046】(実施例23~25) 実施例1と同様にして作成した亜鉛めっき鋼板に、実施例1と同様にして電解処理し、処理時間を変えて表1に示す皮膜量のパナジウムを含む後処理皮膜を形成させた。得られためっき鋼板の片面に、実施例1と同様にして無延伸ポリプロピレンフィルムを積層した。次いで実施例1と同様にしてポリプロピレンフィルムにエンボスロールを用いて、砂目状表面を有する化粧鋼板とした。

【0047】(実施例26~28) 実施例1と同様にして作成した亜鉛めっき鋼板に、実施例12と同様にして電解処理し、処理時間を変えて表1に示す皮膜量のコバルトを含む後処理皮膜を形成させた。得られためっき鋼板の片面に、実施例1と同様にして無延伸ポリプロピレンフィルムを積層した。次いで実施例1と同様にしてポリプロピレンフィルムにエンボスロールを用いて、砂目状表面を有する化粧鋼板とした。

【0048】(比較例1) 実施例1と同様の鋼板に、実施例1と同様にして亜鉛めっき皮膜を形成させた後、後処理皮膜を形成させることなく、その片面に直接実施例1と同様のポリプロピレンフィルムを実施例1と同様にして積層し、ポリプロピレンフィルム被覆鋼板を作成した。

【0049】(比較例2) 実施例1と同様の鋼板に、実施例1と同様にして亜鉛めっき皮膜を形成させた後、後処理としてクロム酸浴(無水クロム酸: $25\text{g}/\text{L}$ 、硫酸: $0.1\text{g}/\text{L}$)を用いて陰極電解することにより、片面にクロムとして $40\text{mg}/\text{m}^2$ のクロム水和酸化物からなる後処理皮膜を形成させた以外は実施例1と同様にして、ポリプロピレンフィルム被覆鋼板を作成した。

【0050】(比較例3) 実施例1と同様にして作成した亜鉛めっき鋼板に、実施例1と同様にして電解処理

し、表1に示す皮膜量のバナジウムを含む後処理皮膜を形成させた。得られためっき鋼板の片面に、実施例1と同様にして無延伸ポリプロピレンフィルムを積層して、ポリプロピレンフィルム被覆鋼板を作成した。

【0051】(比較例4)実施例1と同様にして作成した亜鉛めっき鋼板に、実施例12と同様にして電解処理し、表1に示す皮膜量のコバルトを含む後処理皮膜を形成させた。得られためっき鋼板の片面に、実施例1と同様にして無延伸ポリプロピレンフィルムを積層して、ポリプロピレンフィルム被覆鋼板を作成した。

【0052】上記のようにして得られた実施例1～28の化粧鋼板と、比較例1～4のポリプロピレンフィルム被覆鋼板について、下記の特性を評価した。

(有機樹脂皮膜の密着性) ポリ塩化ビニル被覆金属板の密着性の評価に用いられるJIS K 6744記載のエリクセン試験を用いて有機樹脂皮膜被覆鋼板の、有機樹脂皮膜の密着性を評価した。カッターを用いて、有機樹脂皮膜被覆鋼板の表面から、2.5mmの間隔を持った2本線を50mm長さの鋼板に達する切り込みを入れ、更に、その2本線と直交するように、2.5mmの間隔を持った2本線の切り込みを入れた。その後、エリクセン試験機を用いて6mmの張出加工を行い、有機樹脂皮膜の剥離程度を下記の基準で目視評価した。評価に用いた有機樹脂皮膜被覆鋼板の一部については、さらに張出試験片を沸騰水に2時間浸漬し、有機樹脂皮膜の剥離程度を下記の基準で目視評価した。

良好：皮膜剥離は認められない。

不良：皮膜剥離が認められる。

【0053】(両面有機樹脂皮膜被覆鋼板の耐食性) 実施例1～22、および比較例1、2の有機樹脂皮膜被覆鋼板を50mm×100mmの大きさに切出し、切断面をビニルテープでシールし試験片とした。この試験片をJIS Z 2731に基づいて1000時間の塩水噴霧試験に供した。試験後の試験片の中央部の有機樹脂皮膜面

の錆の発生状況を下記の基準で目視評価した。

良好：錆の発生は認められない。

不良：錆(赤錆または白錆)の発生が認められる。

【0054】(片面有機樹脂皮膜被覆鋼板の非樹脂被覆面の耐食性) 実施例23～28、および比較例3、4の有機樹脂皮膜被覆鋼板を50mm×100mmの大きさに切出し、切断面をビニルテープでシールし試験片とした。この試験片をJIS Z 2731に基づいて12時間の塩水噴霧試験に供した。試験後の試験片の中央部の非樹脂皮膜面の錆の発生状況を下記の基準で目視評価した。

良好：錆の発生は認められない。

不良：錆(赤錆または白錆)の発生が認められる。

【0055】(片面有機樹脂皮膜被覆鋼板の非樹脂被覆面の導電性) 実施例23～28、および比較例3、4の有機樹脂皮膜被覆鋼板の非樹脂被覆面の表面抵抗値を、低抵抗率計(三菱化学(株)製 型式: ロレスターGP MCP-T600)を用いて、JIS K 7194に準じて四探針接触抵抗法にて測定し、下記の基準で評価した。

○: $\leq 0.5 \Omega$, ×: $> 0.5 \Omega$

評価結果を表1および2に示す。なお、表1の後処理皮膜において、種類がV/Pでは、皮膜中にVとPが含まれることを示し、Coは皮膜中にCoが含まれることを示し、Crは皮膜中にCrが含まれることを示す。後処理皮膜量については、例えば、実施例1では、後処理皮膜にはVが130mg/m²とPが40mg/m²含まれることを示す。更に、表1の有機樹脂皮膜については、PPはポリプロピレンフィルムを、PBTはポリブチレンテレフタレートフィルムを、PETはポリエチレンテレフタレートフィルムを、PVCはポリ塩化ビニルフィルムを示す。実施例7と18では、上層がPETで、下層がPBTの2層フィルムであり、実施例10及び21では、上層がPETで、下層がPVCの2層フィルムであることを示す。

【0056】

【表1】

実施例 または 比較例	亜鉛めっき皮膜 (mg/m^2)			後処理皮膜		有機樹脂 の皮膜量 (mg/m^2)	有機樹脂皮膜	
	Zn	Co	Mo	種 類	皮膜量 (mg/m^2)		種 類	厚 さ (μm)
実施例 1	5000	—	—	V/P	130/40	—	PP	150
実施例 2	5000	—	—	V/P	5/3	—	PP	150
実施例 3	5000	—	—	V/P	450/50	—	PP	150
実施例 4	5000	—	—	V/P	130/40	10	PP	150
実施例 5	5000	25	7	V/P	130/40	10	PP	150
実施例 6	5000	25	7	V/P	130/40	10	PBT	75
実施例 7	5000	25	7	V/P	130/40	10	PET/PBT	25/75
実施例 8	5000	25	7	V/P	130/40	10	アクリル	80
実施例 9	5000	25	7	V/P	130/40	10	PVC	150
実施例 10	5000	25	7	V/P	130/40	10	PET/PVC	25/150
実施例 11	5000	25	7	V/P	130/40	10	ポリエステル塗料	20
実施例 12	5000	—	—	Co	200	—	PP	150
実施例 13	5000	—	—	Co	5	—	PP	150
実施例 14	5000	—	—	Co	400	—	PP	150
実施例 15	5000	—	—	Co	200	10	PP	150
実施例 16	5000	25	7	Co	200	10	PP	150
実施例 17	5000	25	7	Co	200	10	PBT	75
実施例 18	5000	25	7	Co	200	10	PET/PBT	25/75
実施例 19	5000	25	7	Co	200	10	アクリル	80
実施例 20	5000	25	7	Co	200	10	PVC	150
実施例 21	5000	25	7	Co	200	10	PET/PVC	25/150
実施例 22	5000	25	7	Co	200	10	ポリエステル塗料	20
実施例 23	5000	—	—	V/P	5/5	—	PP(片面)	150
実施例 24	5000	—	—	V/P	100/20	—	PP(片面)	150
実施例 25	5000	—	—	V/P	150/50	—	PP(片面)	150
実施例 26	5000	—	—	Co	10	—	PP(片面)	150
実施例 27	5000	—	—	Co	80	—	PP(片面)	150
実施例 28	5000	—	—	Co	200	—	PP(片面)	150
比較例 1	5000	—	—	—	—	—	PP	150
比較例 2	5000	—	—	Cr	40	—	PP	150
比較例 3	5000	—	—	V/P	250/80	—	PP(片面)	150
比較例 4	5000	—	—	Co	430	—	PP(片面)	150

実施例 または 比較例	樹脂皮膜密着性		耐 食 性		導 電 性
	6mm張出	沸騰水浸漬	樹脂被覆面	後処理皮膜面	後処理皮膜面
実施例 1	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 2	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 3	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 4	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 5	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 6	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 7	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 8	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 9	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 10	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 11	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 12	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 13	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 14	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 15	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 16	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 17	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 18	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 19	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 20	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 21	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 22	良 好	良 好	良 好	—	—
実施例 23	良 好	良 好	—	良 好	○
実施例 24	良 好	良 好	—	良 好	○
実施例 25	良 好	良 好	—	良 好	○
実施例 26	良 好	良 好	—	良 好	○
実施例 27	良 好	良 好	—	良 好	○
実施例 28	良 好	良 好	—	良 好	○
比較例 1	不 良	不 良	不 良	—	—
比較例 2	良 好	良 好	良 好	—	—
比較例 3	良 好	良 好	—	良 好	×
比較例 4	良 好	良 好	—	良 好	×

【0058】表1および表2に示すように、クロムを含まない後処理皮膜を形成させためっき鋼板に有機樹脂皮膜を積層してなる本発明の化粧鋼板は、従来のクロムを含む後処理皮膜を形成させためっき鋼板を用いた樹脂皮膜被覆鋼板と同等以上の有機樹脂皮膜の密着性及び耐食性を示す。

【0059】

【発明の効果】本発明は、鋼板の両面に亜鉛めっき皮膜とその上層にコバルトを含む後処理皮膜が形成され、またはその上層にさらにポリアクリル酸塗布皮膜が形成さ

れためっき鋼板の少なくとも片面に、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂のいずれかのフィルム、または塗料塗布膜である有機樹脂皮膜を積層してなる化粧鋼板であり、従来のクロムを含む後処理皮膜を形成させた樹脂被覆鋼板と同等以上の有機樹脂皮膜との密着性及び耐食性を有しており、クロムを用いずに後処理皮膜を形成させるため、製造する際の作業環境や製造後の使用環境が有害なクロムに汚染される恐れがない。

フロントページの続き

(72)発明者 吉川 雅紀

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
鋳株式会社技術研究所内

(72)発明者 駒井 正雄

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
鋳株式会社技術研究所内

(72)発明者 黒田 均

山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
鋳株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4F100 AB01D AB03A AB15D AB18B

AB18C AK01E AK03E AK03G

AK07 AK15E AK25 AK25E

AK41E AK53G AK62E AK66E

BA05 BA06 BA07 BA10D

BA10E CC00E EH46 EH46E

EH71B EH71C EJ40 EJ64D

HB00 JB02 JG04D JL02

JL11 JM02E YY00D

4K026 AA02 AA12 BA03 BB08 CA13

CA23 CA32 CA33 CA34 DA13

EB08

4K044 AA02 AB02 BA02 BA06 BB04

BB05 BC09 CA16 CA18 CA53

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.